

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-202332

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.CI.

G02F 1/1335  
 G02F 1/1333  
 G09F 9/00  
 G09F 9/35  
 H05B 33/12  
 // H05B 33/14

(21)Application number : 10-191877

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 07.07.1998

(72)Inventor : UEHA YOSHINOBU

KAMIMURA TAKU  
 IKEDA HIROYOSHI

(30)Priority

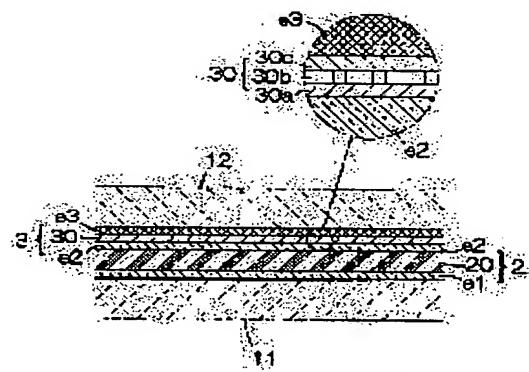
Priority number : 09308959 Priority date : 11.11.1997 Priority country : JP

## (54) DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a combined display device of new structure capable of simplifying the entire structure, being easily manufactured, being made more larger in-area and thinner in thickness and also imparting flexibility.

**SOLUTION:** A liquid crystal display part 2 having a solid liquid crystal layer 20 containing a liquid crystal material and a high polymer and changing between the two states of light transmission and light scattering corresponding to the application state of an electric field and a planar light emitting part 3 having the organic electroluminescence layer 30 of a single layer or plural layers are arranged so as to lead out emitted light from the planar light emitting part 3 through the liquid crystal display part 2 to the outside of the device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. C1. <sup>6</sup> 識別記号

G 0 2 F	1/1335	5 3 0
	1/1333	
G 0 9 F	9/00	3 3 6
	9/35	3 0 5
H 0 5 B	33/12	

審査請求 未請求 請求項の数 3

F I

G 0 2 F	1/1335	5 3 0
	1/1333	
G 0 9 F	9/00	3 3 6 H
	9/35	3 0 5
H 0 5 B	33/12	Z

O L

(全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-191877

(22) 出願日 平成10年(1998)7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-308959

(32) 優先日 平9(1997)11月11日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 上羽 良信

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気  
工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 上村 卓

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気  
工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 池田 博榮

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気  
工業株式会社大阪製作所内

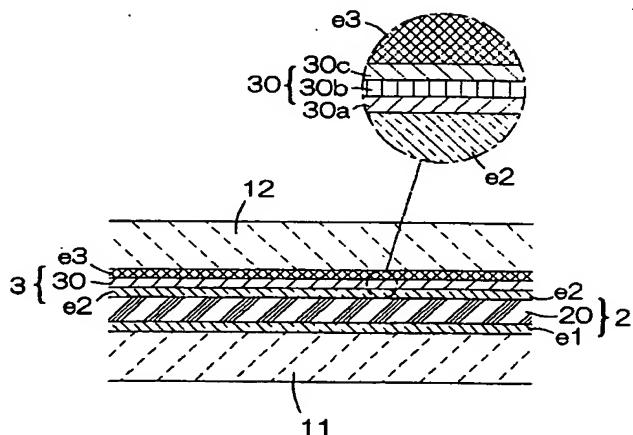
(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

## (54) 【発明の名称】表示装置

## (57) 【要約】

【課題】 全体の構造が簡単で製造が容易、しかもより一層の大面積化、薄肉化が可能である上、可とう性を付与することも可能な、新規な構造の、複合型の表示装置を提供する。

【解決手段】 液晶材料と高分子とを含み、電界の印加状態に応じて光透過および光散乱の2状態間を変化する固体状の液晶層20を有する液晶表示部2と、単層または複層の有機のエレクトロルミネッセンス層30を有する面状発光部3とを、面状発光部3からの発光が液晶表示部2を通して装置外に導出されるように配置した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) 液晶材料と高分子とを含み、電界の印加状態に応じて光透過および光散乱の2状態間を変化する固体状の液晶層を、一対の電極層で挟んだ液晶表示部と、

(ii) 単層または複層の有機のエレクトロルミネッセンス層を一対の電極層で挟んだ面状発光部とを備え、上記両部を、面状発光部からの発光が液晶表示部を通して装置外に導出されるように配置したことを特徴とする表示装置。

【請求項2】液晶表示部の一対の電極層のうちの一方と、面状発光部の一対の電極層のうちの一方とを、1層の透明導電膜にて共有させることにより、上記両部が一体的に積層形成されている請求項1記載の表示装置。

【請求項3】液晶表示部の一対の電極層のうちの一方と、面状発光部の一対の電極層のうちの一方とを、1層の透明な中間絶縁層を介して積層、配置した2層の透明導電膜とすることにより、上記両部が一体的に積層形成されている請求項1記載の表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な面状の表示装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】たとえばパーソナルコンピュータ、各種情報端末機器類、車載ナビゲーションシステム、テレビなどのディスプレイや、あるいはスチールカメラ、ビデオカメラ、電卓、時計、各種家庭電化製品の操作表示部などに、液晶表示素子が広く使用されている。

【0003】かかる液晶表示素子は通常、スマクティック相、ネマティック相、コレステリック相などの各相を示す低分子の液晶材料や、あるいは強誘電性を示す低分子の液晶材料などを、数 $\mu$ mの間隔に固定した一対の基材間に注入、充てんすることにより構成される。また、液晶表示素子自体は発光しないため、その背後に、素子前方からの光を反射する反射板を設けたり、あるいはバックライトと呼ばれる光源を配置したりする必要があり、とくに前記ディスプレイなどにおいては、その全面にわたって均一でかつ鮮やかな表示が要求されるために、種々の構造のバックライトが検討されている。

【0004】近時、その中でもとくに、有機化合物を主体とする単層または複層の有機のエレクトロルミネッセンス層を、一対の電極層で挟んだ構造を有する有機のエレクトロルミネッセンス素子が、液晶表示素子のバックライトとして有望視されており、かかる有機エレクトロルミネッセンス素子を液晶表示素子と組み合わせた複合型の表示装置が種々提案されている（たとえば特開平8-211832号公報、特開平9-50031号公報、特開平9-63765号公報など）。

【0005】上記の有機エレクトロルミネッセンス素子

は、

- ① 面状に発光するため著しく薄型化でき、
- ② バッテリーなどによる低電圧、直流での駆動が可能であるため装置全体の小型化、およびポータブル化が容易で、
- ③ 蒸着法だけでなく溶液塗布法によってもエレクトロルミネッセンス層などを形成できるので製造が容易である上、大面積化も可能で、
- ④ 有機分子の分子設計により多色化や白色発光が可能で、しかも
- ⑤ 材料の選択によって可とう性を付与することも可能である、といった種々の利点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の各先行技術において使用している液晶表示素子はいずれも、先に述べた従来の構造を有するものであるため、バックライトとしての有機のエレクトロルミネッセンス素子の、上述したような種々の利点を十分に生かしきれていないのが現状である。

【0007】たとえば従来の液晶表示素子の構造では、基材間に注入された液晶材料は液状であって、それ自体に基材間の間隔を維持する機能はないため、基材間の間隔を一定に維持して、基材同士の接近あるいは接触による表示の不良や短絡を防止するには、ガラス板や厚肉のプラスチック板などの、剛直でたわみの少ない基材を使用しなければならない。このため液晶表示素子、ひいては表示装置に可とう性を付与することが困難である。

【0008】また、上記のようにたとえたわみの少ない基材を使用したとしても、素子が大面積化するほど、僅かなたわみでも基材間の間隔の狂いが大きくなるため、表示装置の大面積化も容易でない。さらに上記構造の液晶表示素子の厚みは、有機のエレクトロルミネッセンス素子に比べてかなり厚肉であって、しかもこれ以上の薄肉化が困難であるため、装置全体の薄肉化にも限界がある。

【0009】しかも上記の液晶表示素子の製造には、まず一対の基材を、スペーサを介して一定間隔に保持し、かつ一部を除いてその周囲をシール材でシールし、ついで両基材間に空気が残らないように液晶材料を注入、充てんしたのち、残りの部分をシールするといった多くの工程を要し、たとえば前述した有機のエレクトロルミネッセンス素子の、溶液塗布法によるエレクトロルミネッセンス層の形成工程などと比べて工程が複雑で、連続的な製造が困難であるため、装置全体としての生産性が低いという問題もある。

【0010】またその他にも、たとえば液晶材料を封入した一対の基材には、素子の動作原理上、一対の偏光板を、その偏光軸を互いに直交させた状態で取り付ける必要があるため、画面の明るさや視野角などが不十分になるという問題や、偏光板は吸光発熱が大きいため高温環

境下で表示装置を使用できない、光のロスが50%以上あるため装置の光利用効率をあげるのが容易でない、といった問題もある。

【0011】さらに従来の液晶表示素子は、強誘電性液晶を用いる場合を除き、配向状態にメモリー性がないため、大画素数のディスプレイ用には、設備費が高くつく上、製造の歩留りが悪いTFTなどを用いたアクティブマトリクス駆動が必要となり、故障が発生しやすく信頼性が低い、液晶表示素子、ひいては表示装置が高価になる、などの問題も生じる。

【0012】強誘電性液晶を使用すればアクティブマトリクス駆動は不要となるが、基材間を、1~2μmというさらに薄い間隔で厳密に制御し、しかも液晶材料の配向を均一に制御する必要があるため実用化には程遠く、小面積ですら満足な表示が得られていない。本発明の目的は、全体の構造が簡単で製造が容易、しかもより一層の大面積化、薄肉化が可能である上、可とう性を付与することも可能な、新規な構造の、複合型の表示装置を提供することにある。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、本発明の表示装置は、(i) 液晶材料と高分子とを含み、電界の印加状態に応じて光透過および光散乱の2状態間を変化する固体状の液晶層を、一対の電極層で挟んだ液晶表示部と、(ii) 単層または複層の有機のエレクトロルミネッセンス層を一対の電極層で挟んだ面状発光部とを備え、上記両部を、面状発光部からの発光が液晶表示部を通して装置外に導出されるように配置したことを特徴とするものである。

【0014】上記本発明によれば、液晶表示部、面状発光部を構成する各層がいずれも固体状であって自己保形成を有しており、しかも液晶層やエレクトロルミネッセンス層は溶液塗布法などによって形成できるため、上記の液晶層が、前述したように信頼性が低くかつ高価なTFTなどを必要としない単純マトリクス駆動が可能なことと相まって、全体の構造が簡単で製造が容易、しかもより一層の大面積化、薄肉化が可能である上、装置に可とう性を付与することも可能となる。

### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の表示装置を、その実施の形態の一例を示す図面を参考しつつ説明する。まず図1の例の表示装置について説明する。図の例の表示装置は、一対の保護層11、12間に、電極層e1、液晶層20、電極層e2、エレクトロルミネッセンス層30および電極層e3をこの順に積層したものである。また、上記のうちエレクトロルミネッセンス層30は単層構造、あるいは図中一点鎖線の円内に拡大して示したように、ホール注入輸送層30a、発光層30bおよび電子注入輸送層30cの3層構造などの複層構造に形成される。

【0016】そして、上記各層のうち液晶層20と、この液晶層20を挟む電極層e1、e2とによって液晶表示部2が構成されているとともに、エレクトロルミネッセンス層30と、このエレクトロルミネッセンス層30を挟む電極層e2、e3とによって面状発光部3が構成されている。また、上記各層のうち電極層e1、e2はそれぞれ透明導電膜にて形成されているとともに、下側の保護層11は透明材料にて形成されており、面状発光部3からの発光が、液晶表示部2および保護層11を通して装置外に導出されることで、当該液晶表示部2に形成された表示が、保護層11を通して外部から視認できるように構成されている。

【0017】つまりこの例の表示装置は、液晶表示部2と面状発光部3とを、透明導電膜にて形成された1層の電極層e2を共有させることによって一體的に積層形成したものであり、かかる構成によれば、装置の全体としての層数が少なくて済む分、さらに全体の構造を簡略化できて製造が容易となり、しかもより一層の薄肉化も可能となる。

【0018】上記各部からなる、図1の例の表示装置を製造するには、たとえば片面に電極層e1となる透明導電膜が形成された保護層11(基材)の、上記透明導電膜の上に、液晶層20、電極層e2となる透明導電膜、エレクトロルミネッセンス層30、電極層e3、および保護層12をこの順に積層、形成すればよい。また逆に、片面に電極層e3が形成された保護層12(基材)の、上記電極層e3の上に、エレクトロルミネッセンス層30、電極層e2となる透明導電膜、液晶層20、電極層e1となる透明導電膜、および保護層11をこの順に積層、形成してもよい。

【0019】さらには、両保護層11、12(基材)上に、それぞれ必要な各層を形成したものを、ラミネートなどによって組み立ててもよい。いずれにしろ、前述した従来の液晶表示素子の製造工程のような複雑な工程が含まれず、各層は、溶液塗布法などの、簡単でかつ類似した工程の繰り返しにより形成されるので、表示装置の連続的な製造が可能となる。

【0020】つぎに、図2の例の表示装置について説明する。図の例の表示装置は、一対の保護層11、12間に、電極層e1、液晶層20、電極層e2、中間絶縁層13、電極層e4、エレクトロルミネッセンス層30および電極層e3をこの順に積層したものである。上記のうちエレクトロルミネッセンス層30は、先の図1の例の場合と同様に、単層または複層構造に形成される。

【0021】そして、上記各層のうち液晶層20と、この液晶層20を挟む電極層e1、e2とによって液晶表示部2が構成されているとともに、エレクトロルミネッセンス層30と、このエレクトロルミネッセンス層30を挟む電極層e3、e4とによって面状発光部3が構成されている。また、上記各層のうち電極層e1、e2、

e 4 はそれぞれ透明導電膜にて形成されているとともに、下側の保護層 1 1 と中間絶縁層 1 3 とはそれぞれ透明材料にて形成されており、面状発光部 3 からの発光が、中間絶縁層 1 3 、液晶表示部 2 および保護層 1 1 を通して装置外に導出されることで、当該液晶表示部 2 に形成された表示が、保護層 1 1 を通して外部から視認できるように構成されている。

【0022】つまりこの例の表示装置は、液晶表示部 2 の一方の電極層 e 2 と、面状発光部 3 の一方の電極層 e 4 とを、1 層の透明な中間絶縁層 1 3 を介して積層、配置した 2 層の透明導電膜とすることにより、上記両部を一体的に積層形成したものであり、やはりこの場合にも、図 1 の例ほどではないが、装置の全体としての層数が少なくて済む分、さらに全体の構造を簡略化できて製造が容易となり、しかもより一層の薄肉化も可能となる。また上記の場合には、液晶表示部 2 と面状発光部 3 とが電気的に完全に絶縁されるので、両部の制御が容易になるという利点もある。

【0023】上記各部からなる、図 2 の例の表示装置を製造するには、たとえば片面に電極層 e 1 となる透明導電膜が形成された保護層 1 1 (基材) の、上記透明導電膜の上に、上記の各層を順次、積層するか、逆に片面に電極層 e 3 が形成された保護層 1 2 (基材) の、上記電極層 e 3 の上に各層を順次、積層するか、あるいは両面に電極層 e 2 、e 4 となる透明導電膜が形成された中間絶縁層 1 3 (基材) の、両透明導電膜の上に、上記の各層を順次、積層すればよい。また、両保護層 1 1 、1 2 および中間絶縁層 1 3 となる 2 層または 3 層の基材上に必要な各層を形成したものを、ラミネートなどによって組み立ててもよい。

【0024】このいずれの工程を採用した場合にもやはり、各層は、溶液塗布法などの、簡単でかつ類似した工程の繰り返しにより形成されるので、表示装置の連続的な製造が可能である。なお本発明の表示装置は、その層数が多くなるものの、たとえば図 3 に示すように、一対の保護層 1 1 、1 4 間に、電極層 e 1 、液晶層 2 0 および電極層 e 2 をこの順に積層した液晶表示部 2 を有するユニットと、一対の保護層 1 5 、1 2 間に、電極層 e 4 、エレクトロルミネッセンス層 3 0 および電極層 e 3 をこの順に積層した面状発光部 3 を有するユニットとを積層して形成してもよい。上記のうちエレクトロルミネッセンス層 3 0 は、やはり先の図 1 の例の場合と同様に、単層または複層構造に形成される。

【0025】また、上記各層のうち電極層 e 1 、e 2 、e 4 はそれぞれ透明導電膜にて形成されているとともに、下側の保護層 1 1 と中間の 2 層の保護層 1 4 、1 5 はそれぞれ透明材料にて形成されており、面状発光部 3 からの発光が、保護層 1 4 、1 5 、液晶表示部 2 および保護層 1 1 を通して装置外に導出されることで、当該液晶表示部 2 に形成された表示が、保護層 1 1 を通して外

部から視認できるように構成されている。

【0026】かかる構造の表示装置も、先の 2 つの例と同様に、各層は、溶液塗布法などの、簡単でかつ類似した工程の繰り返しにより形成されるので、表示装置の連続的な製造が可能である。また上記構造の表示装置は、先の図 2 のものと同様に、液晶表示部 2 と面状発光部 3 とが電気的に完全に絶縁されるので、両部の制御が容易になるという利点もある。

【0027】上記各部のうち電極層 e 1 、e 2 および e 4 としては、前述したように、ITO (インジウムチンオキサイド) や IZO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub> 六方晶層状化合物) などの透明導電材料からなる透明導電膜が採用される。また、上記のように電極層 e 2 を透明導電膜にて形成した場合、当該電極層 e 2 は、エレクトロルミネッセンス層 3 0 に対する電子およびホールの注入効率に係わる仕事関数などを考慮すると、面状発光部 3 の陽極として使用するのが好ましいので、それと対になる、面状発光部 3 の陰極としての電極層 e 3 は、やはり仕事関数などを考慮して、Mg / Ag 、Al / Li などの、アルカリ金属、アルカリ土類金属を含む合金にて形成するのが好ましい。かかる、合金にて形成された電極層 e 3 は、たとえばエレクトロルミネッセンス層 3 0 として透明な材質のものを使用することにより、当該エレクトロルミネッセンス層 3 0 の非発光時に装置前方からの光を反射して、液晶表示部 2 の表示を見やすくする反射板としても機能する。

【0028】また上記の電極層 e 3 を、たとえば上記合金製の、厚み 1 0 0 0 Å 以下、より好ましくは 5 0 0 Å 以下の層 (電子注入電極) と、その上に積層された透明導電材料の層の 2 層構造などとすると、当該電極層 e 3 も透明となるため、保護層 1 2 やエレクトロルミネッセンス層 3 0 としても透明な材質のものを使用することにより、液晶表示部 2 の液晶層 2 0 が透明で、かつ面状発光部 3 のエレクトロルミネッセンス層 3 0 が非発光の時に、その全体が透明な表示装置がえられる。

【0029】なお、上記各電極層 e 1 ～ e 4 のうち液晶層 2 0 を挟む電極層 e 1 、e 2 は、その少なくとも一方を、液晶層 2 0 にドットマトリクス表示やセグメント表示をさせるために、表示の方式に応じて分割形成することができる。また、エレクトロルミネッセンス層 3 0 を挟む他の電極層についても、液晶層 2 0 の表示に応じて、当該エレクトロルミネッセンス層 3 0 を部分的に発光させるべく、分割形成してもよい。

【0030】液晶層 2 0 としては、前述したように液晶材料と高分子とを含み、電界の印加状態に応じて光透過および光散乱の 2 状態間を変化する固体状の層がいずれも使用可能である。かかる液晶層 2 0 としては、たとえば (a) 液晶性を有しない高分子からなるマトリクスの連続した孔内に液晶材料を充てんした相分離構造を有する複合膜、(b) 液晶性を有しない高分子からなるマトリク

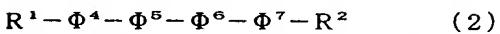
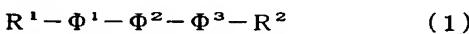
ス中に液晶材料を粒状に分散させた相分離構造を有する複合膜、または(c)側鎖液晶性高分子と液晶材料と、微量の電解質とを含む混合膜などがあげられる。

【0031】上記(a)～(c)の構造を有する複合膜、混合膜はいずれも、上記のように高分子を含む固形状に形成され、自己保形性を有するので、基材間の間隔の制御などを必要としない上、後述する動作機構から明らかのように液晶の均一な配向制御や偏光板などが必要であって構造が簡単で、かつ溶液塗布法などで形成できるので大面積化が容易であり、しかも高分子などの材料を選択することにより、層に可とう性を付与することも可能である。

【0032】上記のうち(a)(b)の複合膜に使用される液晶材料としては、装置の使用温度でネマチック相、スマクチック相またはカイラルネマチック相を示す、正の誘電率異方性を有する種々の液晶材料の1種または2種以上が、いずれも使用可能である。中でもとくに、一般式(1)または(2)：

【0033】

【化1】



〔式中、 $\Phi^1$ 、 $\Phi^2$ 、 $\Phi^3$ 、 $\Phi^4$ 、 $\Phi^5$ 、 $\Phi^6$ および $\Phi^7$ は同一または異なって、それぞれ置換基を有してもよいベンゼン環またはシクロヘキサン環を示し、 $R^1$ はアルキル基またはアルコキシ基を示し、 $R^2$ はアルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示す。〕で表される化合物などの、3～4個のベンゼン環またはシクロヘキサン環を有する多環式の液晶材料を、全液晶材料中に70～100重量%の割合で含有するものが、実用的な応答速度を維持しつつ、高温条件下での高分子への溶け込みを防いで、耐熱性にすぐれ、とくに高温域で使用した際に十分なコントラストを維持しうる複合膜を形成できるため、好適に使用される。

【0034】上記の多環式の液晶材料と併用される他の液晶材料としては、2個のベンゼン環またはシクロヘキサン環を有し、素子の使用温度で多環式の液晶材料と同じ液晶相を示す、正の誘電率異方性を有する種々の液晶材料があげられる。

【0035】またかかる液晶材料には、表示をカラー化するために、従来公知の各種2色性色素を配合することもできる。かかる2色性色素の具体例としては、たとえばアゾ系化合物やアントラキノン系化合物などがあげられる。2色性色素は、液晶材料に対して0.01～1重量%程度の割合で添加される。(a)(b)の複合膜においてマトリクスを構成する、液晶性を有しない高分子としては、可視光に対する透明性の高いものが好ましく、たとえば(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂などが好適に使用される。

【0036】高分子は、前述した液晶材料の溶け込みを

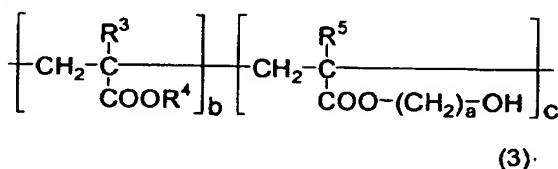
防止するために、 $T_g$ が高いことが好ましく、そのため架橋されているのが望ましい。また、上記のように高分子を架橋させて高 $T_g$ となったマトリクスを用いた複合膜は、前記(a)または(b)の相分離構造がより一層明確化するとともに、高温条件下での複合膜の強度低下を効果的に防止できるという利点もある。

【0037】エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂はともに、分子中に官能基を有する硬化性樹脂であって、通常は液状を呈し、複合膜の形成時に、空気中の酸素、湿気、加熱あるいは硬化剤や触媒の添加などによって架橋されて、硬化される。一方、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂は熱可塑性樹脂であって、通常は架橋構造をとらないが、分子中に官能基(たとえばOH基)を導入しておき、複合膜の形成時に、この官能基と反応する複数の官能基(たとえばイソシアネート基)を有する架橋剤を添加すれば、架橋させることができる。架橋剤は、高分子中の官能基当量の20～100%の官能基当量となるように、添加量を調整するのが好ましい。

【0038】かかる、官能基の導入によって架橋可能とされた熱可塑性樹脂の好適な例としては、一般式(3)：

【0039】

【化2】



【0040】〔式中、 $R^3$ 、 $R^5$ は同一または異なって炭素数1～10のアルキル基、 $R^4$ は炭素数4～15のアルキル基、炭素数4～15のアルケニル基、または式(3-1)：

【0041】

【化3】



【0042】(式中、 $R^6$ は炭素数1～10のアルキル基、dは4～15の数を示す。)で表される基を示し、aは1～20の数を示す。b、cはともに0でない数を示す。〕で表されるアクリル系の樹脂があげられる。上記のアクリル系樹脂は、 $\alpha$ 位に置換したアルキル基( $R^3$ 、 $R^5$ )の立体障害により、複合膜の抵抗率を低下させる原因となる不純物イオンの伝導が抑制されて、高い抵抗率を示すため、式中に導入した極性基としてのOH基の作用によって樹脂自体が高誘電率を有することと相まって、複合膜のマトリクスとして適した高誘電率、高抵抗率を示すことができるという利点がある。

【0043】なお、上記のように $\alpha$ 位に置換したアルキル基は、セグメントの安定バランスを保ち、分子鎖の運動を邪魔するので、ポリマー主鎖の回転が抑制されて、

高分子の柔軟性が低下するおそれがあるが、上記の樹脂においては、R<sup>4</sup>の置換基として、炭素数が4以上という比較的に大きな基を用いることで、ガラス転移温度低下の効果が有効に作用するため、 $\alpha$ 位が水素原子であるアクリル酸エステル共重合体と同程度の柔軟性を確保することができる。

【0044】(a)(b)の複合膜の膜厚はいずれも、十分な光散乱を得るために、可視光の波長以上である必要がある。ただし、あまりに厚みが大なるときは、駆動電圧が高くなりすぎるという問題があるため、実際には10～30μm程度、とくに15～25μm程度が適当である。複合膜を構成する、液晶性を有しない高分子と、液晶材料との混合比率はとくに限定されないが、重量比で高分子/液晶材料=3/97～80/20程度であるのが好ましい。上記3/97よりも高分子の比率が小さい場合には、十分な自己保形性を有する複合膜を形成できないおそれがある他、光散乱状態における白濁度が低下してコントラストが不十分になるおそれもある。また、80/20よりも液晶材料の比率が小さい場合には、やはり光散乱状態における白濁度が低下してコントラストが不十分になるおそれがある。なお両者の混合比率は、上記範囲内でもとくに5/95～50/50であるのが好ましく、20/80～40/60であるのがさらに好ましい。

【0045】(a)(b)の複合膜は、たとえば次に示す3つの方法で形成される。

i)前記(メタ)アクリル系樹脂やスチレン系樹脂などの熱可塑性樹脂を使用する場合には、当該樹脂と液晶材料とを適当な溶媒に溶解または分散させた塗布液を、一方の導電保護層Dの表面に塗布し、溶媒を蒸発させて、高分子と液晶材料とを相分離させる(いわゆる溶媒蒸発法)。そうすると、前記(a)の相分離構造を有する複合膜が得られる。またこの際、上記樹脂として官能基を有するものを使用するとともに、塗布液に架橋剤を添加しておくと、マトリクスを構成する高分子が架橋される。

【0046】ii)エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂などの熱硬化性樹脂を使用する場合には、硬化前の液状の樹脂と液晶材料と、さらに必要に応じて硬化剤または触媒とを、適当な溶媒に溶解または分散させた溶液を、2枚の導電保護層D間に注入し、さらに必要に応じて加熱する。そうすると、高分子中に液晶材料が粒状に分散された、前記(b)の相分離構造を有する複合膜が形成される。

【0047】iii)重合相分離法においては、(メタ)アクリル系樹脂やスチレン系樹脂などの熱可塑性樹脂の前駆体(プレポリマー)であるモノマーやオリゴマーと、液晶材料、重合開始剤および、さらに必要に応じて架橋剤とを混合した溶液を、2枚の導電保護層D間に注入し、紫外線もしくは熱により重合および架橋反応させると、高分子と液晶材料が相分離することにより、前記

(a)の相分離構造を有する複合膜が形成される。

【0048】上記(a)または(b)の複合膜は、無電圧時には、液晶分子が、当該液晶分子とマトリクスとの界面の形状的な規制(界面作用)を受けてランダムな状態にあるため、入射光が液晶材料内で散乱される。また、液晶材料の見かけの屈折率と、高分子マトリクスの屈折率との差が大きくなつて、入射光が両者の界面で散乱される。その結果、複合膜は不透明な状態となる。

【0049】一方、複合膜に電圧を印加すると、その印加電圧の強さに応じて、正の誘電率異方性をもつ液晶材料が電場方向に配向して、配列の乱れが解消されるとともに、液晶材料の見かけの屈折率と、高分子マトリクスの屈折率との差が小さくなつて、光の透過率が上昇し、最終的には透明な状態に至るという電気光学効果を示す。

【0050】かかる電気光学効果による光の透過率の変化は、印加電圧に応じたアナログ動作であり、従来の液晶表示素子のようなデジタル動作による、およそ8段階程度の階調表現と違って、無段階の階調表現が可能である。つぎに、前記(c)の混合膜に使用される液晶材料としては、(a)(b)の複合膜の場合と同様の種々の液晶材料が、いずれも使用可能である。

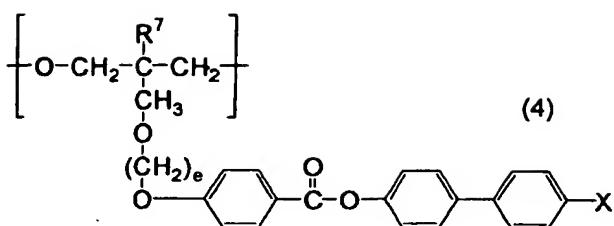
【0051】液晶材料の物性としては、誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が大きいもの、屈折率異方性 $\Delta n$ が大きいものが好ましい。またとくに重要な要素として、側鎖液晶性高分子と混合した際に、表示装置の使用温度領域でスマートチック相を示すことがあげられる。これにより混合膜は、後述するようにメモリー性を有するものとなる。かかる液晶材料は、1種類を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0052】また側鎖液晶性高分子としては、たとえば(メタ)アクリル酸のエステル部分に側鎖液晶基を結合した単量体をラジカル重合させたものや、ポリシロキサン系の高分子主鎖に、ヒドロシリル化反応によって側鎖液晶基を付加反応させたもの、あるいはトリメチレンオキシド(オキセタン)の開環重合物であるポリオキセタン主鎖に側鎖液晶基を結合したものなどがあげられる。

【0053】また、上記の各主鎖に結合される側鎖液晶基としては、前述した液晶材料のコア部の化学構造に相当する基(メソゲン基)と、このメソゲン基を主鎖と繋ぐ柔軟な屈曲鎖(スペーサ部)とを備えた、種々の側鎖液晶基がいずれも使用可能である。かかる側鎖液晶性高分子の好適な例としては、一般式(4)：

【0054】

【化4】



【0055】〔式中Xは電子吸引性基またはアルコキシ基、R<sup>7</sup>はアルキル基を示し、eは1～12の数を示す。〕で表される繰り返し単位を有する、ポリオキセタン系の側鎖液晶性高分子があげられる。上記の分子構造を有する側鎖液晶性高分子は、剛直でかつ分子内回転しにくいポリオキセタン主鎖に、スペーサ部としてのアルキレン基を介して、比較的大きなメソゲン基を結合させた構造を有するので、高分子鎖の運動が弱まり、混合膜の相転移温度が高くなつて、とくに高温での動作範囲が拡大する。このため、低温から高温までの広い温度範囲での動作が可能となる。また、上記のように剛直な主鎖を有するので自己保形性にすぐれる上、1つずつの繰り返し単位のそれぞれに、上記のように側鎖液晶基が結合しているので、高速応答性にもすぐれている。

【0056】(c)の混合膜における、側鎖液晶性高分子と低分子の液晶材料との混合比率はとくに限定されないが、重量比で、側鎖液晶性高分子／液晶材料=40／60～60／40程度であるのが好ましい。上記40／60よりも側鎖液晶性高分子の比率が小さい場合には、とくに可とう性のある大面積の装置に適した、十分な自己保形性を有する混合膜を形成できないおそれがある。また、60／40よりも液晶材料の比率が小さい場合には、応答速度が遅くなるおそれがある。

【0057】混合膜には、前記のように微量の電解質が配合される。電解質を配合することにより、当該電解質に起因するイオンによって応答速度が高められるとともに、確実かつ再現性よく、透明→白濁、白濁→透明への変化を生じさせることができる。電解質としては、側鎖液晶性高分子および低分子の液晶材料を含む、混合膜形成用の塗布液に溶解するものであればいずれも使用することができ、たとえば一般式(5)：

【0058】

【化5】



【0059】〔式中R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は、同一または異なつて、直鎖のあるいは分岐した炭素数1～6のアルキル基を示し、YはF、Cl、Br、I、ClO<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>などを示す。〕で表される4級アソモニウム塩が好適なものとしてあげられる。電解質の

添加量は、混合膜の総量に対して0.01～1重量%が好ましい。

【0060】上記各成分からなる混合膜には、表示をカラー化するために、前述した2色性色素を配合することもできる。また混合膜には、その特性を損なわない範囲で、各種添加物や非液晶性化合物などを混合して特性を調整することもできる。また混合膜には、当該混合膜の膜厚を一定に保つべく、シリカ製、ガラスファイバー製または樹脂製で、かつ粒状、針状などの任意の形状のスペーサ材を混入、分散させることもできる。スペーサ材の大きさ(粒径、直径など)は、所望する混合膜の膜厚に合わせて設定される。スペーサ材の混合割合は、これに限定されるものではないが、液晶面積1mm<sup>2</sup>当り10～300個程度であるのが望ましい。

【0061】混合膜は、側鎖液晶性高分子を含有しているので比較的粘度が高く、このため、液晶の流動によってスペーサ材が局在化するおそれがない。したがつてスペーサ材は混合膜中に均一に分散され、混合膜の膜厚を一定に保つために十分に作用する。混合膜の膜厚は、本発明ではとくに限定されないが、駆動電圧などを考慮すると、10μm以下であるのが好ましい。

【0062】(c)の混合膜は、上記の各成分を適当な溶剤に溶解した塗布液を下地上に塗布して乾燥させる、いわゆる溶液塗布法によって形成することができる他、溶剤を含有しないペースト状の混合物を層間に注入したり、あるいは上記の混合物を下地上に載置した上に保護層を重ねて、ラミネートと同時に層形成したりすることもできる。

【0063】上記(c)の混合膜は、印加される電場の周波数により、白濁あるいは透明のいずれかの状態を示すように動作する。つまり混合膜に低周波または直流の電場を印加すると、当該膜内で電場に付随してイオンが移動し、側鎖型液晶性高分子の主鎖に衝突して液晶の配列が乱されるため、混合膜は、入射光が散乱されて不透明な白濁状態になる。一方、混合膜に高周波の電場を印加すると、当該膜内の液晶分子が電場方向にホメオトロピック配向して、入射光が散乱されずに通過できるようになるため、混合膜は透明状態になる。

【0064】また混合膜がスマートチック相構造を形成する場合、当該混合膜は、透明、白濁の両状態ともに、電場印加停止後も安定に保持されるいわゆるメモリー性を有するので、駆動のための制御回路を簡略化することができる。エレクトロルミネッセンス層30は、前述したように、単層または複層の有機の層にて構成される。

【0065】このうち単層構造の有機のエレクトロルミネッセンス層は、たとえばバインダーとしての、それ自身がキャリヤ輸送性を有するまたは有しない高分子中に、後述するホール輸送材料、電子輸送材料、蛍光色素などを必要に応じて適宜、含有させることによって構成される。かかる単層構造の有機のエレクトロルミネッセ

ンス層の厚みは従来と同程度、すなわち500~1000Å程度であるのが好ましく、1000~2000Å程度であるのがとくに好ましい。

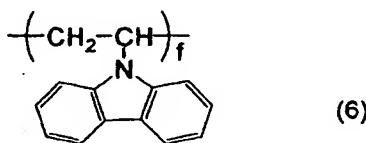
【0066】一方、有機のエレクトロルミネッセンス層を複層構造とする場合に、その層数や層構成などはとくに限定されない。ただし、エレクトロルミネッセンス層の発光効率を向上させるためには、上記複層構造の有機のエレクトロルミネッセンス層として、たとえば陽極としての電極層e2側から陰極としての電極層e3側へ順に、(d)ホール輸送層と電子輸送層の2層を備え、このうちのいずれか一方または両方が発光するもの、(e)ホール輸送層と、電子輸送材料のうちとくにホールの通過を防止する特性(ホールブロッキング性)にすぐれた材料を含むホールブロッキング層と、電子輸送材料のうちとくに電子の注入効果にすぐれた材料を含む電子注入層の3層を備え、このうちホール輸送層が発光するもの、(f)図1の一点鎖線の円中に示したように、ホール輸送層30aと、発光層30bと、電子輸送層30cの3層構造を有するもの、などが好適に採用される。

【0067】上記各層のうちホール輸送層は、(g)バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有する高分子にて形成するか、または(h)バインダーとしての、それ自体がホール輸送性を有するまたは有しない高分子中に、ホール輸送材料を含有させることにより構成される。

【0068】上記のうち、それ自体がホール輸送性を有する高分子としては、たとえばポリフェニレンビニレン(以下「PPV」とする)や、式(6) :

【0069】

【化6】

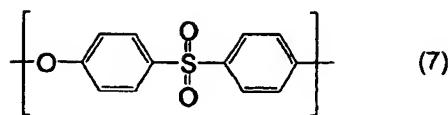


【0070】[式中fは重合度を示し、およそ20~500程度である。]で表されるポリ-N-ビニルカルバゾール(以下「PVK」とする)などがあげられる。また、それ自体がホール輸送性を有しない高分子としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレンなどの、光学特性にすぐれた種々の高分子がいずれも使用可能であるが、とくに層の耐熱性を高めて、前述したジュール熱などの影響によるエレクトロルミネッセンス層の安定性、耐久性の低下をより確実に防止するために、剛直な主鎖を有するガラス転移温度の高い高分子が、より一層、好適に使用される。

【0071】かかる、剛直な主鎖を有するガラス転移温度の高い高分子としては、たとえば式(7) :

【0072】

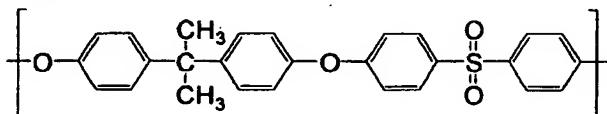
【化7】



【0073】で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルfonyl [ガラス転移温度Tg = 225°C]や、式(8) :

【0074】

【化8】



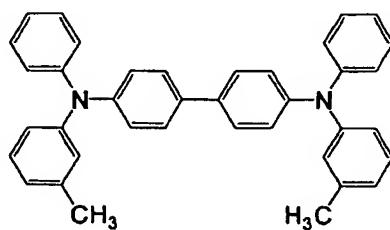
【0075】で表される繰り返し単位を有するポリスルfonyl [いわゆるユーデル・ポリスルfonyl、ガラス転移温度Tg = 190°C]などのポリスルfonyl系樹脂があげられる。中でも、上記式(7)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルスルfonylは、溶媒可溶(ジクロロメタンに可溶)の樹脂としては最高レベルのガラス転移温度を有するため、とくに好適に使用される。また上記ポリエーテルスルfonylは、溶液塗布法に使用した際の成膜性にもすぐれている。

【0076】また、上記ポリスルfonyl系以外の高分子としては、たとえば全芳香族ポリイミドやポリエーテルイミドなどのポリイミド系樹脂があげられる。ポリイミド系樹脂は、それ自体、溶媒に不溶のものが多いので、溶媒可溶のポリアミド酸の形で、ホール輸送材料などとともに溶媒中に溶解し、それを下地上に塗布して乾燥させるとともに、加熱あるいは化学的方法によって閉環反応させてイミド化するのがよい。

【0077】これら高分子はそれぞれ単独で使用できる他、2種以上を併用してもよい。前記(h)の構成においてホール輸送層中に含有させるホール輸送材料としては、たとえば式(9) :

【0078】

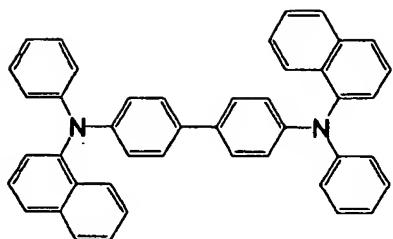
【化9】



【0079】で表されるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ベンジジン(以下「TPD」とする)や、あるいは式(10) :

【0080】

【化10】



(10)

【0081】で表されるN, N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(以下「NPD」とする)などの、比較的に低分子量の芳香族アミン類が好適に使用される。上記ホール輸送材料の含有割合はとくに限定されないが、良好なホールの移動度を確保するために、それ自体がホール輸送性を有しない高分子とともに使用される場合は、層を構成する全成分中に占める割合で表して10~90重量%程度、とくに25~75重量%程度が好ましい。また、それ自体がホール輸送性を有する高分子とともに使用される場合は、同様の割合で表して70重量%以下程度、とくに10~60重量%程度が好ましい。

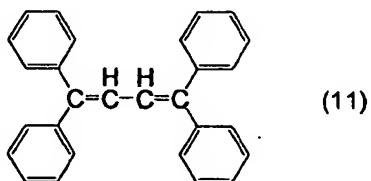
【0082】たとえば前記(f)の3層構造のうちの発光層としては、任意の波長で発光させるべく、種々の蛍光色素を含有した発光層や、かかる蛍光色素をゲストとして少量、後述する電子輸送材料などの、蛍光色素よりもバンドギャップの大きい材料(ホスト)中にドープしたドープ型の発光層、あるいは上記蛍光色素などを適当な高分子中に含有させた樹脂分散型の発光層などが好適に採用される。

【0083】蛍光色素としては、たとえばレーザー用の色素などの、励起子によって励起されて蛍光を発するとのできる種々の色素が使用できる。蛍光色素の具体例としては、たとえばシアニン染料、キサンテン系染料、オキサジン染料、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、アクリジン染料、アクリドン染料、キノリン染料などがあげられる。

【0084】より具体的には、式(11)：

【0085】

【化11】



(11)

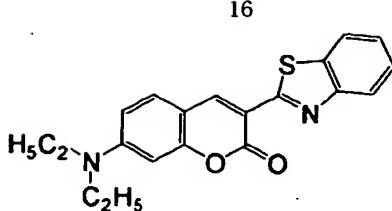
【0086】で表されるテトラフェニルブタジエン(青色発光、以下「TPB」とする)、式(12)：

【0087】

【化12】

【0088】

【化13】

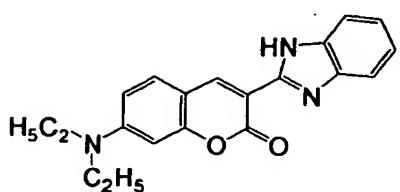


(12)

【0088】で表されるクマリン6(緑色発光)、式(13)：

【0089】

【化13】

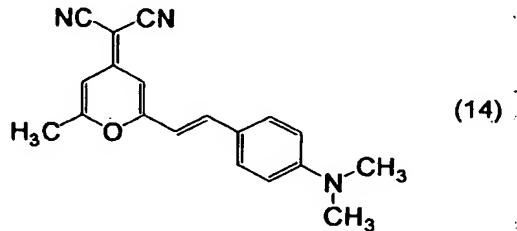


(13)

【0090】で表されるクマリン7、式(14)：

【0091】

【化14】

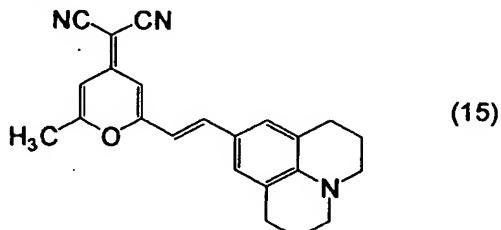


(14)

【0092】で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン(オレンジ色発光、以下「DCM」とする)、式(15)：

【0093】

【化15】

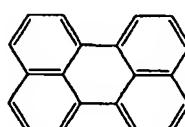


(15)

【0094】で表されるジシアノメチレンスチリルピラノ系色素(赤色発光、以下「DCM2」とする)、式(16)：

【0095】

【化16】



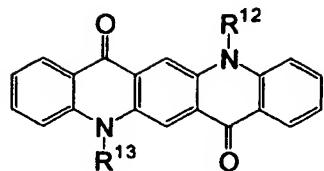
(16)

【0096】で表されるペリレン(青色発光)、式(17-1)や(17-2)：

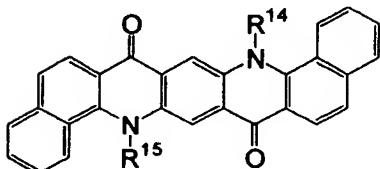
【0097】

17

【化17】



(17-1)

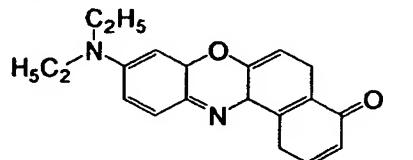


(17-2)

【0098】 [式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は、同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。] などで表されるキナクリドン色素（緑色発光）、式(18)：

【0099】

【化18】



(18)

【0100】 で表されるナイルレッド（赤色発光）などが、蛍光色素として好適に使用される。また白色光をえるには、発光波長の異なる複数種の色素を組み合わせればよく、たとえば上記各色素の場合は、TPBとクマリン6とDCMの組み合わせや、あるいはTPBとクマリン6とナイルレッドの組み合わせなどが好適に採用される。上記の組み合わせによれば、発光層4の発光スペクトルが、波長400～700nmの可視光領域全体に亘るものとなり、良好な白色発光を示す。

【0101】 前記ドープ型や樹脂分散型の発光層における、各成分の含有割合はとくに限定されず、エレクトロルミネッセンス層の発光強度などに応じて適宜、好ましい範囲を設定すればよい。また膜厚についてもとくに限定はされないが、キャリヤの再結合による発光領域の厚さや、発光分子の配合性などを考慮すると、発光層の厚みは100～1000Å程度であるのが好ましく、300～800Å程度であるのがとくに好ましい。

【0102】 前記(d)の2層構造や、あるいは(f)の3層構造のうちの電子輸送層は、良好な電子輸送性を示す種々の電子輸送材料にて形成される。かかる電子輸送材料としては、たとえば式(19)：

【0103】

【化19】

40

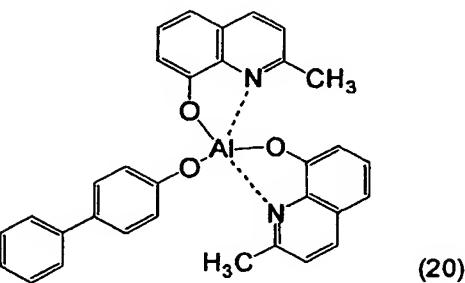
50

【0104】 で表されるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体（以下「A1q」とする）や、式(20)：

【0105】

【化20】

20



(20)

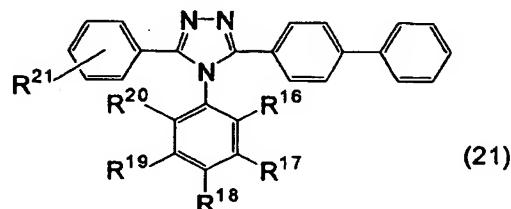
【0106】 で表されるビス(8-キノリノラート)(パラフェニルフェノラート)アルミニウム(III)錯体（以下「A1q混合配位子錯体」とする）、一般式(21)：

1) :

【0107】

【化21】

30

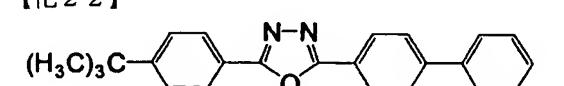


(21)

【0108】 [式中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>およびR<sup>20</sup>は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アリール基またはアラルキル基を示し、R<sup>21</sup>はアルキル基またはシアノ基を示す。] で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体、あるいは式(22)：

【0109】

【化22】



(22)

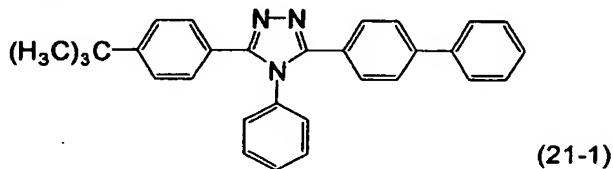
【0110】 で表される2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)1, 3, 4-オキサ

50

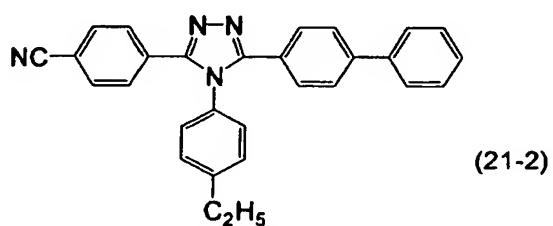
ジアゾール（以下「B u-PBD」とする）などがあげられる。なお上記一般式(21)で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体の具体的化合物としては、たとえば式(21-1) (21-2) :

[0 1 1 1]

### 【化23】



10

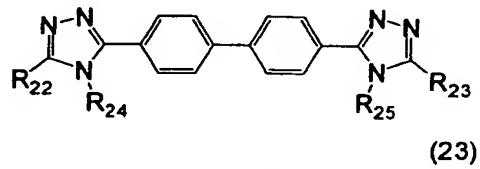


20

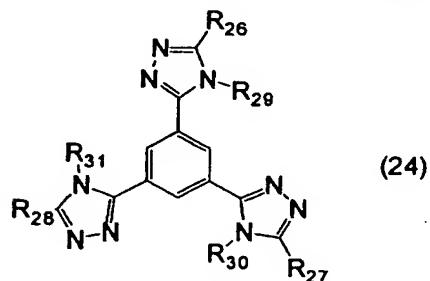
【0112】で表される化合物などがあげられる。また電子輸送材料としては、たとえば再公表特許WO 95/25097号公報に開示された、一般式(23)や(24)：

[0113]

【化24】



(23)



30

【0114】〔式中、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ および $R^{31}$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシリル基、または置換基を有してもよいアリール基を示す。〕で表される、2量化または3量化されたトリアゾール誘導体を使用することもできる。

【0115】また、前記(e)の3層構造のうちのホールブロッキング層を構成する、ホールブロッキング性にすぐれた電子輸送材料としては、上記のうち1, 2, 4-トリアゾール誘導体などがあげられ、電子注入層を構成する、電子の注入効果にすぐれた電子輸送材料としては、上記のうちA1-qがなどがあげられる。かかる2層を備えた3層構造のエレクトロルミネッセンス層においては、電子注入層が、陰極から注入された電子をホール

ルブロッキング層へ効率よく輸送する機能を有するとともに、ホールブロッキング層が、陰極から電子注入層を介して注入された電子をホール輸送層へ効率よく輸送し、かつ陽極からホール輸送層に注入されたホールが電子と再結合せずに陰極へ逃げるのを効率よく阻止する機能を有するため、上記両機能によって、エレクトロルミネッセンス層の発光効率がさらに向上するという利点がある。

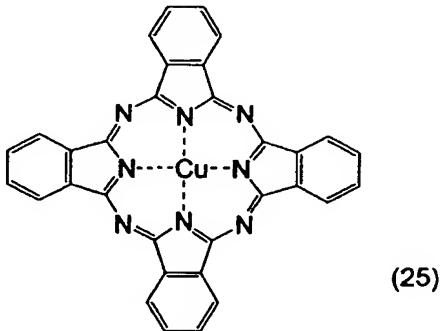
【0116】上記の電子輸送層、ホールブロッキング層および電子注入層はそれぞれ、上記の電子輸送材料のみで構成してもよく、電子輸送材料を適當な高分子中に分散した樹脂分散型の構成としてもよい。また上記各層の厚みは、それぞれの層の構成に応じて、つまり各層を、電子輸送材料のみで形成するか樹脂分散型とするか、などに応じて適宜、設定すればよい。

【0117】エレクトロルミネッセンス層30と、ITOなどの透明導電材料にて形成される電極層との間に  
は、当該電極層を形成する際の、エレクトロルミネッセンス層30の保護と、形成された電極層からエレクトロ  
ルミネッセンス層30へのキャリヤ、とくにホールの注入を容易にすることを目的として、バッファ層を形成  
してもよい。

【0118】バッファ層としては、たとえば式(25)：

[0119]

【化25】



【0120】で表される銅フタロシアニンなどの、フタロシアニン系化合物の薄膜などがあげられる。

【0121】上記のような単層または複層構造を有するエレクトロルミネッセンス層30は、前述した液晶層20の表示の方式に応じて分割形成することもできる。たとえば多色のセグメント表示などを行う場合には、液晶層20の各セグメントごとに、エレクトロルミネッセンス層30を分割形成すればよい。また、ドットマトリクスによるフルカラー表示を行うためには、表示の各ドットごとに、エレクトロルミネッセンス層30をR(レッド)、G(グリーン)、B(ブルー)の3色の部分に分割形成すればよい。

【0122】たとえば図4(a)(b)にみるよう、液晶層20を挟む上下の電極層e1、e2をそれぞれ、互いに直交する複数本の平行な電極層に分割形成すると、当該

液晶層の、電極層e1、e2の交差部分が1つずつ、ドットマトリクスによる表示のためのドットDとして機能する。そこで電極層e2上に、各ドットDに対応させて、R、G、Bの3色に発光するエレクトロルミネッセンス層30(R)、30(G)および30(B)を、たとえば当該各ドットDとほぼ同じ大きさに順次、分割形成し、その上に電極層e3を、電極層e2と互いに直交し、かつ電極層e1と、面方向から見てちょうど重なるように、これも複数本の平行な電極層に分割形成すると、表示面上にR、G、Bの3色に発光するドットD(R)、D(G)およびD(B)が配列された、フルカラーのドットマトリクス表示装置がえられる。

【0123】上記の表示装置は、各ドットDに対応したエレクトロルミネッセンス層30の発光、非発光と、液晶層20の光の透過率の変化との組み合わせによって表示を行うことにより、それぞれの駆動はいずれも単純マトリクス駆動でありながら、TFTなどを用いたアクティブマトリクス駆動の装置と同等の、高速表示と、無段階の階調表現とが可能である。

【0124】つまり、前記のように液晶層20は無段階の階調表現が可能であり、またエレクトロルミネッセンス層30は高速応答性にすぐれるので、両者の機能の組み合わせによって、高速表示と、無段階の階調表現とが可能となる。なおドットマトリクスによるフルカラー表示を行う場合、エレクトロルミネッセンス層30は、白色発光のものを分割形成せずに、装置の全面にわたって連続形成しておき、液晶層20の上下の任意の位置に、従来同様にRGBフィルター層を形成してもよい。

【0125】保護層11、12、14、15および中間絶縁層13としては、たとえばガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルム、金属板、金属箔などの種々の材質のものがあげられる。また装置の形成工程において、先に形成された下地上に後から積層される保護層や中間絶縁層は、上記フィルム状または板状のものをラミネートして形成される他、塗布液状のものを塗布して乾燥、固化させたり、あるいは真空蒸着法などによって下地上に直接に、層を構成する物質を成長させたりすることによって形成してもよい。また、上記各法にて形成される層の積層構造としてもよい。

【0126】また、前記のように透明である必要のある保護層、中間絶縁層としては、上記のうち透明な材質のものが使用される。また保護層や中間絶縁層として、柔軟性のあるプラスチックフィルムや金属箔などを使用すると、可とう性のある表示装置がえられる。さらによつて、保護層や中間絶縁層の材料として感光性のプラスチックを使用すれば、かかる保護層や中間絶縁層を、装置を構成する各層が劣化しないレベルの光で露光してパターン形成することにより、所定の平面形状を有する表示装置を製造することもできる。

【0127】上記の各部からなる本発明の表示装置は、

たとえば前述したように液晶層20を挟む電極層や、エレクトロルミネッセンス層30などを分割形成することで、セグメント表示、ドットマトリクス表示などを行う各種の表示装置として使用可能である。なお本発明の構成は、以上で説明した例のものには限定されず、本発明の要旨を変更しない範囲で、種々の設計変更を施すことができる。

### 【0128】

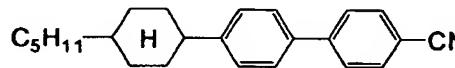
【実施例】以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

#### 実施例1

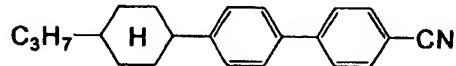
(液晶表示部の作製) 前記式(1)で表される多環式の液晶材料である、下記式(1-1)で表される化合物と、式(1-2)で表される化合物とを、重量比で35:65の割合で配合した混合液晶材料(ネマチック相→等方相転移温度170°C)70重量部と、アクリル系樹脂(帝国化学(株)製の商品名WS023)25重量部とを、架橋剤としてのポリイソシアネート5重量部とともに、1,2-ジクロロメタンに溶解して、溶質濃度が20%の塗布液を作製した。

#### 【0129】

#### 【化26】



(1-1)



(1-2)

【0130】つぎにこの塗布液を、片面に電極層e1となるITO透明導電膜が形成されたPESフィルム基材(保護層11)の、上記ITO透明導電膜上に、バーポート法によって塗布し、乾燥させて、液晶層20としての、前記(a)の相分離構造を有する厚み17μmの複合膜を形成したのち、基材ごと100°Cに加熱して膜中の溶剤を除去するとともに、高分子マトリクスの架橋を完了させた。

【0131】(面状発光部の作製) PESフィルム基材(保護層12)の片面に、真空蒸着法によってアルミニウムとリチウムとを共蒸着して、厚み2000Å、A1/Li=99/1(モル比)の、陰極としてのA1/Li電極層e3を形成したのち、引き続いてその上に、真空蒸着法によってA1qのみを蒸着して、厚み500Åの電子輸送層30cを形成し、ついでA1qとキナクリドン色素とを共蒸着して、厚み600Å、キナクリドン色素のドープ量3重量%の発光層30bを形成した。

【0132】つぎに、上記発光層30bの上に、下記の各成分を1,2-ジクロロメタンに溶解した、固形分濃度1g/m1の塗布液をスピンドルコート法によって塗布

し、乾燥させて、厚み400Åのホール輸送層30aを形成して、3層構造のエレクトロルミネッセンス層30を形成したのち、かかるエレクトロルミネッセンス層30のうち最表層のホール輸送層30aの上に、スパッタリング法によって、電極層e2としての、厚み1500ÅのITO透明導電膜を形成した。

## 【0133】

(成分) (重量部)

PES 50  
TPD 50

(表示装置の製造) 上記で製造した液晶表示部2と面状発光部3とを、液晶表示部2の液晶層20と、面状発光部3の電極層e2とが接するように重ね合わせて、ロールプレスによってラミネートしたのち、約1kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて密着させて、図1に示す層構成の表示装置を製造した。

(動作確認) 上記表示装置のうち、3層構造のエレクトロルミネッセンス層30を挟む、陰極としてのA1/Li電極層e3と、陽極としての電極層e2との間に、室温、大気中で直流12Vの駆動電圧を印加しつつ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に、矩形波状の駆動電圧(周波数20Hz、電圧100V)を印加したところ、エレクトロルミネッセンス層30のうち発光層30bからの緑色発光が、保護層11を通して観察された。保護層11を通して測定した発光層30bの発光輝度は13000cd/m<sup>2</sup>であった。

【0134】つぎにこの状態で、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に電圧の印加を停止したところ、液晶層20が白濁して、上記緑色発光は見えなくなった。この状態で、保護層11を通して発光層30bの発光輝度を測定したところ、10cd/m<sup>2</sup>まで低下しているのが確認された。

## 実施例2

実施例1で使用したのと同じ混合液晶材料70重量部と、二成分触媒硬化型のウレタン系樹脂〔武田薬品工業(株)製の商品名A310〕25重量部とを、硬化触媒としてのポリイソシアネート5重量部とともに1,2-ジクロロメタンに溶解した、溶質濃度が20%の塗布液をバーコート法によって塗布し、室温で乾燥、固化させるとともに樹脂を架橋、硬化させて、液晶層20としての、前記(b)の相分離構造を有する厚み17μmの複合膜を形成したこと以外は実施例1と同様にして、図1に示す層構成の表示装置を製造した。

【0135】(動作確認) 上記表示装置について、実施例1と同様に各電極層に駆動電圧を印加したところ、実施例1と同様の動作が確認された。またこの際、発光層30bの発光輝度を、保護層11を通して測定したところ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に駆動電圧を印加した状態では9000cd/m<sup>2</sup>、印加しない状態では10cd/m<sup>2</sup>であった。

## 【0136】実施例3

前記一般式(4)中のXがシアノ基、R<sup>7</sup>がメチル基、eが5で、かつ繰り返し単位数(重合度)が10である側鎖液晶性高分子50重量部と、液晶材料(メルクジャパン社製のE63、種類の違う5成分以上の液晶材料を含むと推測される混合液晶)50重量部と、両液晶材料の総量に対して0.05重量%の、電解質としてのテトラエチルアンモニウムプロマイドとを、アセトン/ジクロロメタン混合溶媒(1/1)に溶解させた塗布液をバーコート法によって塗布し、室温で30分間、乾燥させて、液晶層20としての、前記(c)の混合膜(厚み8μm)を形成したこと以外は実施例1と同様にして、図1に示す層構成の表示装置を製造した。

(動作確認) 上記表示装置について、実施例1と同様に各電極層に駆動電圧を印加したところ、実施例1と同様の動作が確認された。またこの際、発光層30bの発光輝度を、保護層11を通して測定したところ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に駆動電圧を印加した状態では15000cd/m<sup>2</sup>、印加しない状態では11cd/m<sup>2</sup>であった。

## 【0137】実施例4

(液晶表示部の作製) 片面に電極層e1となるITO透明導電膜が形成されたPESフィルム基材(保護層11)の、上記ITO透明導電膜上に、実施例1で使用したのと同じ液晶層用の塗布液を、バーコート法によって塗布し、乾燥させて、液晶層20としての、前記(a)の相分離構造を有する厚み17μmの複合膜を形成したのち、基材ごと100℃に加熱して膜中の溶剤を除去するとともに、高分子マトリクスの架橋を完了させた。

(面状発光部の作製) 両面に電極層e2、e4となるITO透明導電膜が形成されたPESフィルム基材(中間絶縁層13)の、片側の透明導電膜(電極層e4)上に、実施例1で使用したのと同じホール輸送層用の塗布液を、スピンドルコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み400Åのホール輸送層30aを形成した。

【0138】つぎにこのホール輸送層30aの上に、真空蒸着法によってA1qとキナクリドン色素とを共蒸着して、厚み600Å、キナクリドン色素のドープ量3重量%の発光層30bを形成し、引き続いでA1qのみを蒸着して、厚み500Åの電子輸送層30cを形成したのち、アルミニウムトリチウムとを共蒸着して、厚み2000Å、A1/Li=99/1(モル比)の、陰極としてのA1/Li電極層e3を形成した。

【0139】つぎに、上記電極層e3の上に、ポリフッ化ビニリデン/ポリビニルアルコール複合フィルム基材(保護層12)を、ロールプレスによってラミネートしたのち、約1kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて密着させた。

(表示装置の製造) 上記で製造した液晶表示部2と面状発光部3とを、液晶表示部2の液晶層20と、面状発光部3の電極層e2とが接するように重ね合わせて、ロー

ルプレスによってラミネートしたのち、約  $1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけて密着させて、図2に示す層構成の表示装置を製造した。

(動作確認) 上記表示装置について、実施例1と同様に各電極層に駆動電圧を印加したところ、実施例1と同様の動作が確認された。またこの際、発光層30bの発光輝度を、保護層11を通して測定したところ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に駆動電圧を印加した状態では  $10000 \text{ cd/m}^2$  、印加しない状態では  $8 \text{ cd/m}^2$  であった。

#### 【0140】実施例5

(液晶表示部の作製) 片面に電極層e1となるITO透明導電膜が形成されたPESフィルム基材(保護層11)の、上記ITO透明導電膜上に、実施例1で使用したのと同じ液晶層用の塗布液を、バーコート法によって塗布し、乾燥させて、液晶層20としての、前記(a)の相分離構造を有する厚み  $17 \mu\text{m}$  の複合膜を形成したのち、基材ごと  $100^\circ\text{C}$  に加熱して膜中の溶剤を除去するとともに、高分子マトリクスの架橋を完了させた。

【0141】つぎにこの液晶層20の上に、片面に電極層e1となるITO透明導電膜が形成されたポリエスチルフィルム基材(保護層14)を、ロールプレスによってラミネートしたのち、約  $1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけて密着させた。

(面状発光部の作製) 片面に電極層e4となるITO透明導電膜が形成されたポリエスチルフィルム基材(保護層15)の、上記ITO透明導電膜上に、実施例1で使用したのと同じホール輸送層用の塗布液を、スピンドル法によって塗布し、乾燥させて、厚み  $400 \text{ \AA}$  のホール輸送層30aを形成した。

【0142】つぎにこのホール輸送層30aの上に、真空蒸着法によってA1qとキナクリドン色素とを共蒸着して、厚み  $600 \text{ \AA}$  、キナクリドン色素のドープ量3重量%の発光層30bを形成し、引き続いてA1qのみを蒸着して、厚み  $500 \text{ \AA}$  の電子輸送層30cを形成したのち、アルミニウムとリチウムとを共蒸着して、厚み  $2000 \text{ \AA}$  、  $\text{Al/Li} = 99/1$  (モル比) の、陰極としての  $\text{Al/Li}$  電極層e3を形成した。

【0143】つぎに、上記電極層e3の上に、ポリフッ化ビニリデン/ポリビニルアルコール複合フィルム基材(保護層12)を、ロールプレスによってラミネートしたのち、約  $1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけて密着させた。

(表示装置の製造) 上記で製造した液晶表示部2と面状発光部3とを、液晶表示部2の保護層14と、面状発光部3の保護層15とが接するように、接着剤を介して重ね合わせて、ロールプレスによってラミネートしたのち、約  $1 \text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけて密着させて、図3に示す層構成の表示装置を製造した。

(動作確認) 上記表示装置について、実施例1と同様に各電極層に駆動電圧を印加したところ、実施例1と同様

の動作が確認された。またこの際、発光層30bの発光輝度を、保護層11を通して測定したところ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に駆動電圧を印加した状態では  $9000 \text{ cd/m}^2$  、印加しない状態では  $3 \text{ cd/m}^2$  であった。

#### 【0144】実施例6

下記の面状発光部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、図1に示す層構成の表示装置を製造した。

(面状発光部の作製) PESフィルム基材(保護層12)の片面に、真空蒸着法によってアルミニウムとリチウムとを共蒸着して、厚み  $2000 \text{ \AA}$  、  $\text{Al/Li} = 99/1$  (モル比) の、陰極としての  $\text{Al/Li}$  電極層e3を形成したのち、引き続いてその上に、真空蒸着法によってA1qのみを蒸着して、厚み  $500 \text{ \AA}$  の電子輸送層30cを形成し、ついで前記(20)で表されるA1q混合配位子錯体とペリレンとを共蒸着して、厚み  $500 \text{ \AA}$  、ペリレンのドープ量0.5重量%の発光層30bを形成した。

【0145】つぎに、上記発光層30bの上に、真空蒸着法によってNPDを蒸着して、厚み  $250 \text{ \AA}$  のホール輸送層30aを形成して、3層構造のエレクトロルミネッセンス層30を形成したのち、かかるエレクトロルミネッセンス層30のうち最表層のホール輸送層30aの上に、まず真空蒸着法によって銅フタロシアニンを蒸着して、厚み  $250 \text{ \AA}$  のバッファ層を形成し、ついでスピッタリング法によって、電極層e2としての、厚み  $1500 \text{ \AA}$  のIXO透明導電膜を形成した。

(動作確認) 上記表示装置のうち、エレクトロルミネッセンス層30を挟む、陰極としての  $\text{Al/Li}$  電極層e3と、陽極としての電極層e2との間に、室温、大気中で直流  $12 \text{ V}$  の駆動電圧を印加しつつ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に、矩形波状の駆動電圧(周波数  $20 \text{ Hz}$  、電圧  $100 \text{ V}$ )を印加し、ついで液晶層20への電圧の印加を停止したところ、エレクトロルミネッセンス層30のうち発光層30bからの青色発光の、明りようなオンーオフの動作が確認された。

#### 【0146】実施例7

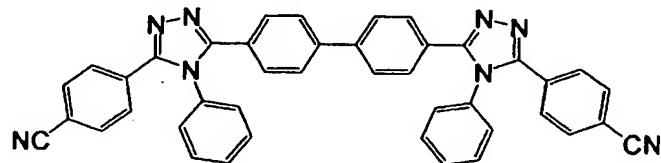
下記の面状発光部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、図1に示す層構成の表示装置を製造した。

(面状発光部の作製) PESフィルム基材(保護層12)の片面に、真空蒸着法によってアルミニウムとリチウムとを共蒸着して、厚み  $2000 \text{ \AA}$  、  $\text{Al/Li} = 99/1$  (モル比) の、陰極としての  $\text{Al/Li}$  電極層e3を形成したのち、引き続いてその上に、真空蒸着法によってA1qのみを蒸着して、厚み  $500 \text{ \AA}$  の電子輸送層30cを形成し、ついでA1qとDCM2とを共蒸着して、厚み  $500 \text{ \AA}$  、DCM2のドープ量0.5重量%の発光層30bを形成した。

【0147】つぎに、上記発光層30bの上に、真空蒸着法によってNPDを蒸着して、厚み  $250 \text{ \AA}$  のホール

輸送層30aを形成して、3層構造のエレクトロルミネッセンス層30を形成したのち、かかるエレクトロルミネッセンス層30のうち最表層のホール輸送層30aの上に、まず真空蒸着法によって銅フタロシアニンを蒸着して、厚み250Åのバッファ層を形成し、ついでスパッタリング法によって、電極層e2としての、厚み1500ÅのIXO透明導電膜を形成した。

(動作確認) 上記表示装置のうち、エレクトロルミネッセンス層30を挟む、陰極としてのA1/Li電極層e3と、陽極としての電極層e2との間に、室温、大気中で直流12Vの駆動電圧を印加しつつ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に、矩形波状の駆動電圧(周波数20Hz、電圧100V)を印加し、ついで液晶層20への電圧の印加を停止したところ、エレクトロルミネッセンス層30のうち発光層30bからの赤色発光の、明



(23-1)

【0150】で表される化合物を蒸着して、厚み300Åの電子輸送層30cを形成した。つぎに、上記電子輸送層30cの上に、下記の各成分を30mlの1,2-ジクロロメタンに溶解した塗布液をスピンドルコート法によって塗布し、乾燥させて、厚み1000Åの発光層30bを形成して、2層構造のエレクトロルミネッセンス層30を形成したのち、かかるエレクトロルミネッセンス層30のうち最表層の発光層30bの上に、スパッタリング法によって、電極層e2としての、厚み1500ÅのIXO透明導電膜を形成した。

## 【0151】

(成分)	(mg)
PES	200
Bu-PBD	300
TPD	150
クマリン6	0.5
DCM2	0.5
TPB	8

(動作確認) 上記表示装置のうち、エレクトロルミネッセンス層30を挟む、陰極としてのMg/Ag電極層e3と、陽極としての電極層e2との間に、室温、大気中で直流12Vの駆動電圧を印加しつつ、液晶層20を挟む電極層e2、e1間に、矩形波状の駆動電圧(周波数2.0Hz、電圧100V)を印加し、ついで液晶層20への電圧の印加を停止したところ、通常室内照明光下で、エレクトロルミネッセンス層30のうち発光層30

りょうなオン-オフの動作が確認された。

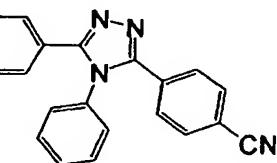
## 【0148】実施例8

下記の面状発光部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、図1に示す層構成(ただしエレクトロルミネッセンス層は2層構造)の表示装置を製造した。

(面状発光部の作製) ポリフッ化ビニリデン/ポリビニルアルコール複合フィルム基材(保護層12)の片面に、真空蒸着法によってマグネシウムと銀とを共蒸着して、厚み2000Å、Mg/Ag=1/10(モル比)の、陰極としてのMg/Ag電極層e3を形成したのち、引き続いてその上に、真空蒸着法によって、前記一般式(23)の、2量化されたトリアゾール誘導体である、式(23-1)：

## 【0149】

## 【化27】



bからの白色発光の、十分なコントラストのある、明りょうなオン-オフの動作が確認された。

## 【0152】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明によれば、全体の構造が簡単で製造が容易、しかもより一層の大面積化、薄肉化が可能である上、可とう性を付与することも可能な、新規な構造の、複合型の表示装置を提供できるという特有の作用効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表示装置の、実施の形態の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の表示装置の、実施の形態の他の例を示す断面図である。

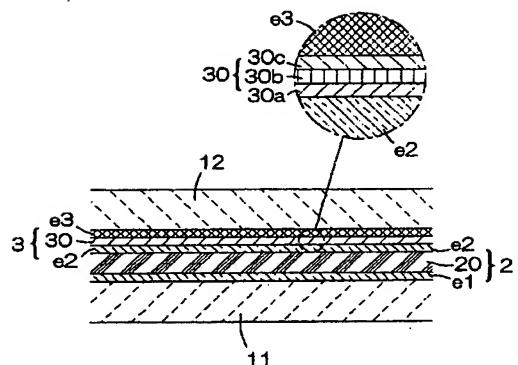
【図3】本発明の表示装置の、実施の形態のさらに他の例を示す断面図である。

【図4】本発明の表示装置の、実施の形態のさらに他の例としての、フルカラードットマトリクス表示装置の要部を拡大した図であって、同図(a)は平面図、同図(b)は断面図である。

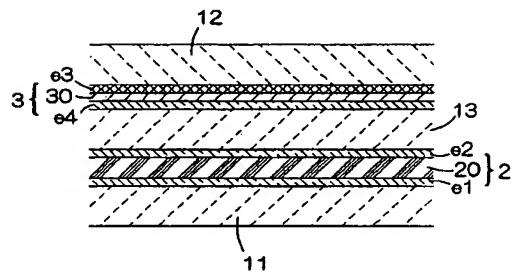
## 【符号の説明】

- 2 液晶表示部
- 20 液晶層
- 3 面状発光部
- 30 エレクトロルミネッセンス層
- e1, e2, e3, e4 電極層

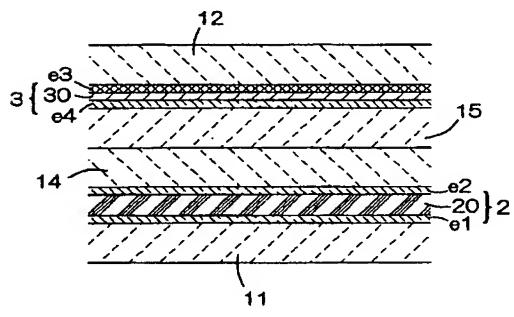
【図1】



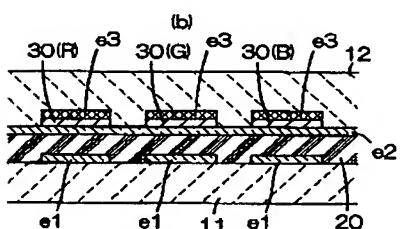
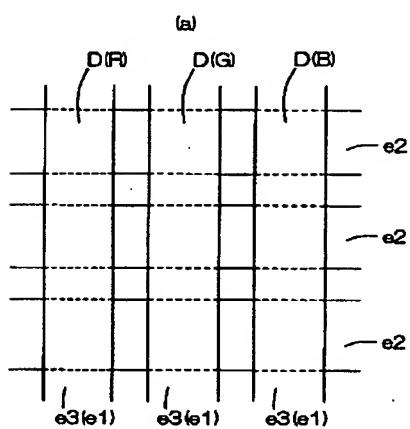
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// H 05 B 33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/14

A